

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY  
(10) GERMAN PATENT OFFICE  
(11) PATENT NO: 1,644,771 (Offenlegungsschrift)

(51) Int. Cl.: C 09 d, 3/24  
(52) German Cl.: 22 g, 3/24  
(21) Application No: P 16 44 771.5 (D 49222)  
(22) Application Date: January 26, 1966  
(43) Laid-Open to Public Inspection: April 15, 1971

(54) BITUMINOUS COATING, ADHESIVE, AND BONDING MATERIAL  
(71) Applicant: The Dow Chemical Co., Midland, Mich. (USA)  
(72) Inventor: Richard Earl Vigneault, Raleigh N. C. (USA)  
Agents: F. Weickmann, H. Weickmann, K. Fincke, Patent Attorneys, 8000 Munich

Notification according to Art. 7, Section 1, Paragraph 2, No. 1 of the Law of September 4, 1967  
(Federal Law Gazette I, p. 960): October 8, 1969

Dipl.-Ing. F. Weickmann, Dr. Ing. A. Weickmann., Dipl.-Ing. H. Weickmann, Dipl.-Phys. Dr. K.  
Fincke, Patent Attorneys

BGW 8 Munich 27, Mohlstrasse 22, Tel. Number. 48 3921/22 Dow Case 8903-F

The DOW Chemical Company, Midland, County of Midland, State of Michigan, USA

## BITUMINOUS COATING, ADHESIVE, AND BONDING MATERIAL

The goal of the invention under consideration is to improve coating, adhesive, and bonding materials made of bitumen, with respect to the penetration value (measure of hardness), without increasing brittleness while the flexibility is enhanced.

One goal of the invention is to improve the weathering and decomposition resistance capacity with respect to ultraviolet rays as well.

Bitumen material has been used for a long time as a street surface, roof covering, roof adhesive covering, coating material for tubes, cables, and wires, bonding material for tubes, and water-repellent material for coatings.

One remarkable characteristic of the bitumen materials for the aforementioned purposes is the penetration value--that is, the measure of hardness.

The goal of the invention is thus attained in that the material is made of bitumen, such as petroleum asphalt, and a copolymer of ethylene with a lower alkyl ester of acrylic acid or methacrylic acid. The designation "lower alkyl" is understood to mean an alkyl group--one with a stretched or branched chain, which contains 1 to 8 carbon atoms.

In particular, the goal of the invention is attained in that the material is made of an aromatic petroleum asphalt, at 5 to 95 wt%, and a copolymer of ethylene, at 5 to 95 wt%, along with from 10 to 40 wt% (related to the copolymer) of an alkyl ester of acrylic acid or methacrylic acid, wherein the alkyl group of the ester contains 1 to 8 carbon atoms. The preferred embodiment is one in which the copolymer contains 20 to 35 wt% of an ester of acrylic acid or methacrylic acid.

The bitumen to be used for the invention under consideration is preferably natural asphalt, in particular one that can be obtained from petroleum, but also rock and so forth. Preferably, the bitumen is made from petroleum asphalt of the aromatic type, in contrast to that of the naphthalene type. Asphalts of the aforementioned type, available on the market, have penetration values in the range of 5 to 300 or more.

The ethylene copolymers of the aforementioned type are copolymers of lower alkyl esters of acrylic or methacrylic acid, in particular, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, isobutyl acrylate, and 2-ethyl hexyl acrylate. The copolymers can be of low,

medium, or high density and have a melt index in the range of 0.01 or less up to 150 or more.

The production of the material in accordance with the invention takes place in that the components are mixed or stirred by hand or mechanically--for example, by mixing machines, roller mills, Banbury mixers, or worm extruders. The components can be obtained by a joint precipitation of common solvents, and can also be melted together and mixed in the liquid state.

The invention under consideration is defined, in particular, from the experimental examples that can be seen in the table below. The parts and percentages indicated in the table below refer to the weight, unless otherwise indicated.

A series of experiments was carried out in that melted asphalt with ethylene-alkyl acrylate copolymers were used in changing quantitative ratios. The materials were mixed either by hand or on roller mills. The penetration value was determined for each individual material according to ASTM D5-61.

The same asphalt was also used for the production of materials according to Examples 1 to 5 and a second asphalt was used for Examples 6 to 10. The results are given in Table I, which also gives the additional characteristics.

Table I

Experiment No.	Copolymer (%)	Asphalt (%)	Copolymer		Penetration value at 25°C	Melt index	Elongation at break (%)	Bending resistance (kg/cm <sup>2</sup> )	Modulus of elasticity (kg/cm <sup>2</sup> )
			% Ethylene	% Alkyl ester					
1	-	100	-	-	19.6	-	-	-	-
2	30	70	70	30 (Ethyl acrylate)	0.25	0.11	710	246	246
3	50	50	70	30 (Ethyl acrylate)	1.30	12.7	970	-	49
4	70	30	70	30 (Ethyl acrylate)	0.90	7.5	860	204	-
5	85	15	70	30 (Ethyl acrylate)	0.60	-	800	230	169
6	10	90	70	30 (Ethyl acrylate)	5.9	-	-	-	-
7	-	100	-	-	19.6	-	-	-	-
8	10	90	75	25 (Isobutyl acrylate)	5.9	-	-	-	-
9	30	70	75	25 (Isobutyl acrylate)	2.6	-	480	-	56
10	50	50	75	25 (Isobutyl acrylate)	1.5	75.7	1050	-	120
	70	30	75	25 (Isobutyl acrylate)	1.0	16.1	965	-	169
	85	15	75	25 (Isobutyl acrylate)	0.7	6.7	850	107	-

The investigated material according to the invention opens usage possibilities that go beyond the extent already indicated. The material can be used, for example, to bond parts of a concrete street and for the production of electrical materials.

The material in accordance with the invention has improved characteristics in many respects. Thus, for example, the brittleness is not increased, although the penetration value is lowered--that is, the flexibility of the material is improved due to the addition of the copolymer. The material of the invention has an improved resistance capacity with respect to weathering influences and against the influences of ultraviolet radiation. The adhesion of the asphalt material, in accordance with the invention--for example, with respect to concrete, metal, wood, and plastic--is improved.

The material, in accordance with the invention, is used in binary form. However, it can also contain other different additives, such as plasticizers, dyes, filling material such as sand, broken rock material, and asbestos.

#### PATENT CLAIMS

1. Bituminous coating, adhesive, and bonding material, characterized in that it consists of 5 to 95 wt% of aromatic petroleum asphalt and 5 to 95 wt% of a copolymer of ethylene along with 10 to 40 wt% (relative to the weight of the copolymer) of an alkyl ester of acrylic acid or methacrylic acid, wherein the alkyl groups of the ester contain 1 to 8 carbon atoms.
2. Material according to Claim 1, characterized in that the copolymer contains 20 to 35 wt% of an alkyl ester.
3. Material according to Claim 1 or 2, characterized in that the ester is an acrylate.
4. Material according to Claim 1 or 2, characterized in that the ester is a methacrylate.
5. Material according to Claim 1, 2, or 3, characterized in that the ester is ethyl acrylate.
6. Material according to Claim 1, 2, or 3, characterized in that the ester is isobutyl acrylate.

Language Services Unit

Phoenix Translations

March 31, 2003

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Int. Cl.:

C 09 d, 3/24

Deutsche Kl.: 22 g, 3/24

10

11

21

22

45

# Offenlegungsschrift 1 644 771

Aktenzeichen: P 16 44 771.5 (D 49222)

Anmeldetag: 26. Januar 1966

Offenlegungstag: 15. April 1971

Ausstellungspriorität: —

50

Unionspriorität

52

Datum: —

54

Land: —

51

Aktenzeichen. —

54

Bezeichnung: Bituminöses Überzugs-, Klebe- und Verbindungsmaterial

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: The Dow Chemical Co., Midland, Mich. (V. St. A.)

Vertreter:

Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Weickmann, H., Dipl.-Ing.;  
Fincke, K., Dipl.-Phys. Dr.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Vigneault, Richard Earl, Raleigh, N. C. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 8. 10. 1969

DT 1 644 771

ORIGINAL INSPECTED

© 4. 71 109 816/1999

4/90

DIPL.-ING. F. WEICKMANN, DR. ING. A. WEICKMANN, DIPL.-ING. H. WEICKMANN

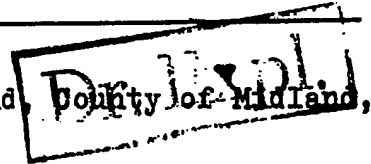
DIPL.-PHYS. DR. K. FINCKE PATENTANWÄLTE

BGW

8 MÜNCHEN 27, MOHLSTRASSE 22, RUFNUMMER 48 39 21 / 22

Dow Case 8903-F

The D O W Chemical Company, Midland,  
State of Michigan / USA.



1644771

Bituminöses Überzugs-, Klebe- und Verbindungsmaterial

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde,  
aus Bitumen bestehende Überzugs-, Klebe- und Verbindungs-  
Materialien bezüglich des Penetrationswertes (Härtemaß)  
zu verbessern, ohne daß bei Steigerung der Flexibilität  
die Brüchigkeit vergrößert wird.

Eine Aufgabe der Erfindung ist es auch, die Witterungs- und  
Zersetzungswiderstandsfähigkeit gegenüber ultravioletten  
Strahlen zu verbessern.

Bitumen-Material wird seit langem als Strassenbelag, Dach-  
belag, Dachklebebelag, Überzugsmaterial für Rohre, Kabel und  
Drähte, Verbindungsmaterial für Rohre und wasserabstossendes  
Material für Überzüge, verwendet.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Bitumen-Materialien für  
die genannten Zwecke ist der Penetrationswert, d.h. das  
Härtemaß.

Die erfindungsgemäße Aufgabe ist dadurch gelöst, daß das  
Material aus Bitumen, wie z.B. Petroleumasphalt, und einem  
Mischpolymer von Äthylen mit einem niedrigen Alkylester der  
Acrylsäure oder Methacrylsäure besteht. Unter der Bezeichnung

109816/1999

"niedrigen Alkyl" ist eine Alkylgruppe verstanden, und zwar eine mit gestreckter oder mit verzweigter Kette, die 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält.

Im besonderen ist die erfindungsgemässe Aufgabe dadurch gelöst, daß das Material zu 5 bis 95 Gew.% aus einem aromatischen Petroleumasphalt und von 5 bis 95 Gew.% aus einem Mischpolymer des Äthylens mit von 10 bis 40 Gew.% (bezogen auf das Mischpolymer) eines Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure besteht, wobei die Alkylgruppe des Esters von 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält. Die bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß das Mischpolymer von 20 bis 35 Gew.% an Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure enthält.

Das für die vorliegende Erfindung zu verwendende Bitumen ist vorzugsweise Naturasphalt, insbesondere ein solcher/<sup>welcher</sup> aus Petroleum, aber auch Gestein und anderem, erhalten werden kann. Bevorzugt ist das Bitumen aus Petroleumasphalt des aromatischen Typs, im Gegensatz zu dem des Naphthalintyps. Im Handel verfügbare Asphalte der oben genannten Art besitzen Penetrationswerte im Bereich von 5 bis 300 oder mehr.

Die Äthylenmischpolymere der oben genannten Art sind Mischpolymere niedriger Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere des Methylmethacrylates, Äthylacrylates, Äthylmethacrylates, Butylmethacrylates, Isobutylacrylates und 2-Äthylhexylacrylates. Die Mischpolymere können von niedriger, mittlerer oder hoher Dichte sein und einen Rohmelindex

109816/1999

ORIGINAL INSPECTED



im Bereich von 0,01 oder weniger bis zu 150 oder mehr aufweisen.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Materials erfolgt dadurch, daß die Bestandteile gemischt oder von Hand oder maschinell gerührt werden, z.B. durch Mischmaschinen, Walzmühlen, Banbury-Mischer oder Schneckenextruder.

Die Bestandteile können durch gemeinsame Ausfällung aus gemeinsamen Lösungsmitteln erhalten werden und können auch zusammengeschmolzen und im flüssigen Zustand gemischt werden.

Die vorliegende Erfindung ist in den aus der nachstehenden Tafel ersichtlichen Versuchsbeispielen besonders definiert. Die in der nachstehenden Tafel angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, wenn nichts anderes wiedergegeben ist, auf das Gewicht.

Eine Reihe von Versuchen wurde durchgeführt, indem geschmolzener Asphalt mit Äthylen-Alkylacrylat-Mischpolymeren in sich ändernden Mengenverhältnissen verwendet wurden. Die Materialien wurden entweder von Hand oder auf Walzmühlen gemischt. Der Penetrationswert wurde für jedes einzelne Material nach ASTM D5-61 bestimmt.

Der gleiche Asphalt wurde auch verwendet zur Herstellung von Materialien nach Beispiel 1 bis 5 und ein zweiter Asphalt wurde verwendet für die Beispiele 6 bis 10. Die Ergebnisse sind in der Tafel I wiedergegeben, die auch die zusätzlichen Eigenschaften wiedergibt.

1644771

T a f e l l

Ver- suchs- Nr.	Misch- poly- mer %	As- phalt %	Mischpolymer % Athy- len	% Alkyl- Ester	Penetrations- Wert bei 25°C mm	Schmelz- Index	Bruch- dehnung %	Biegungs- Festigkeit kg/cm <sup>2</sup>	Elastizitäts- Modul kg/cm <sup>2</sup>
1	30	70	70	30 (Athy- len)	19,6	0,11	710	246	246
2	50	50	"	"	1,30	12,7	970	--	49
3	70	30	"	"	0,90	7,5	860	204	--
4	85	15	"	"	0,60	--	800	230	169
5	10	90	"	"	5,9	--	--	--	--
6	10	90	75	25 (Iso- butyl- acrylat)	19,6	--	--	--	--
7	30	70	"	"	2,6	--	480	--	--
8	50	50	"	"	1,5	75,7	1050	--	56
9	70	30	"	"	1,0	16,1	965	--	120
10	85	15	"	"	0,7	6,7	850	107	169

Das untersuchte Material gemäß der Erfindung eröffnet Anwendungsmöglichkeiten, die über das bereits angegebene Maß hinausgehen. Das Material kann z.B. verwendet werden zur Verbindung von Teilen einer Betonstrasse und zur Herstellung von elektrischen Materialien.

Das erfindungsgemäße Material besitzt verbesserte Eigenschaften in vieler Beziehung. So ist z.B. die Brüchigkeit nicht vergrößert, obwohl der Penetrationswert gesenkt ist, d.h., die Flexibilität des Materials ist durch den Mischpolymerzusatz verbessert. Das erfindungsgemäße Material besitzt verbesserte Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse und gegen die Einflüsse der ultravioletten Bestrahlung.

Die Adhäsion des erfindungsgemässen Asphalt-Materials, z.B. gegenüber Beton, Metall, Holz und Plastik, ist verbessert.

Das erfindungsgemäße Material wird in binärer Form benutzt. Es kann aber auch verschiedene andere Zusätze enthalten, wie z.B. Weichmacher, Farbstoffe, Füllmaterial, wie Sand, gebrochenes Stein-Material und Asbest.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Bituminöses Überzugs-, Klebe- und Verbindungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß es aus <sup>von</sup> 5 bis 95 Gew.% aromatischem Petroleumasphalt und von 5 bis 95 Gew.% eines Mischpolymers von Äthylen mit von 10 bis 40 Gew.% (bezogen auf das Gewicht des Mischpolymers) eines Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure besteht, wobei die Alkyl-Gruppen des Esters von 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten.
2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymer von 20 bis 35 Gew.% Alkylester enthält.
3. Material nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester ein Acrylat ist.
4. Material nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester ein Methacrylat ist.
5. Material nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester Äthylacrylat ist.
6. Material nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester Isobutylacrylat ist.